

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Solvent-free two-component polyurethane coating system - giving cold-flexible, hydrophilic, hydrolysis-resistant coatings useful for synthetic leather or textiles

Patent Assignee: AKAD WISS DDR ORGAN

Inventors: HAMBURGER W; THIELE L

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DD 288611	A	19910404	DD 333970	A	19891027	199135	B

Priority Applications (Number Kind Date): DD 333970 A (19891027)

Abstract:

DD 288611 A

A solvent-free, 2-component coating system for mfr. of cold-flexible, hydrophilic and hydrolysis-stable thin polyurethane layers uses an isocyanate prepolymer (A) and/or an hydroxy prepolymer (B). The reaction system contains more than 13 wt.% of ethylene oxide (EO); and the ratio (equivs of polypropylene glycol + equivs. of di-or tri-functional EO-contg. copolyether polyol): (equivs. of polyethylene glycol) = 2-6.5:1. Prepolymer (A) is the reaction prod. of 5-7.5 equivs. of diphenylmethane-4,4'-diisocyanate and 1 equiv. of a mixt of (i) polypropylene glycol of ave. mol. wt. 1500-2500, (ii) di-to tri-functional EO-contg copolyetherpolyol of ave. mol.wt. 3000-5,500 and (iii) difunctional EO-contg. copolymer polyol of one. mol.wt. 3000-4,500, with NCO equiv = 275-600 g/equiv. and viscosity = 3000-6000mPas.

Prepolymer (B) is the reaction prod. of 1.5-2.5 equivs. TDI, 10-20 equivs. butane-1,4-diol and 1 equiv of a mixt. of (i) polyethylene glycol of average mol.wt. 500-800 and (ii) difunctional EO-contg. copolyetherpolyol of average mol.wt. 3000-4,500, with Ol + equiv. = 85-400g/equiv. and viscosity = 1,000-5,000 mPas. In alternative claimed embodiments component (A) (iii) or B(ii) can be omitted. USE/ADVANTAGE - The coatings, which can be obtd. by adding eg organo-tin-oxides or-thioates to the 2-component system, can be used in synthetic leather or on textiles to be used for sports-leisure- or work-garments.

Dwg.O/O

Derwent World Patents Index

© 2003 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8749139



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 288 611 A5

5(51) C 08 G 18/08
C 08 G 18/28
C 08 G 18/70

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 G / 333 970 0	(22)	27.10.89	(44)	04.04.91
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE				
(72)	Thiele, Lothar, Dr. rer. nat.; Hamburger, Waltraud, Dipl.-Phys., DE				
(73)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Organische Chemie, Rudower Chaussee 5, O - 1199 Berlin, DE				
(74)	siehe (73)				
(54)	Lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem für kälteflexible, hydrophile und hydrolyse-stabile dünne Polyurethanschichten				

(55) Zweikomponentenbeschichtungssystem; Polyurethanschicht; Polyetherpolyol; Ethylenoxid; Propylenoxid; Isocyanat; Kälteflexibilität; Hydrolysestabilität; Kunstleder; Textilbeschichtung

(57) Die Erfindung betrifft ein lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem für kälteflexible, hydrophile und hydrolysestabile dünne Polyurethanschichten, bestehend aus lösungsmittelfreien Hydroxyl- und Isocyanatpräpolymeren, hergestellt aus Polyetherpolyolen auf Ethylenoxid- und Propylenoxidbasis, Kettenverlängerern, aromatischen Isocyanaten, Katalysatoren, Verlaufmitteln und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, wie Pigmente oder Alterungsstabilisatoren, das verschiedenartig, vorzugsweise jedoch zur Herstellung von Kunstleder und textilen Materialien für Freizeit, Sport und Berufsbekleidung, einsetzbar ist.

Patentanspruch:

1. Lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem für kälteflexible, hydrophile und hydrolysestabile dünne Polyurethanschichten, bestehend aus lösungsmittelfreien Hydroxyl- und Isocyanatpräpolymeren auf der Basis von aromatischen Isocyanaten, Kettenverlängerern, Polyetherpolyolen, Katalysatoren, Verlaufmitteln und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als lösungsmittelfreies Isocyanatpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 5 bis 7,5 Äquivalenten Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und einem Äquivalent eines Gemisches aus Propylenglycol einer mittleren Molmasse von 1 500 bis 2 500, di- bis trifunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3 000 bis 5 500 und difunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3 000 bis 4 500 mit einem NCO-Äquivalent von 275 bis 600 g/äqu. und einer Viskosität von 3 000 bis 6 000 mPas und/oder als lösungsmittelfreies Hydroxylpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 1,5 bis 2,5 Äquivalenten Toluyldiisocyanat, 10 bis 20 Äquivalenten Butan-1,4-diol und einem Äquivalent eines Gemisches aus Polyethylenglycol einer mittleren Molmasse von 500 bis 800 und einem difunktionellen, ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3 000 bis 4 500 mit einem OH-Äquivalent von 85 bis 400 g/äqu. und einer Viskosität von 1 000 bis 5 000 mPas in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das Reaktionssystem insgesamt einen Masseanteil Ethylenoxid > 13,0% und ein Gesamtverhältnis der Summe der Äquivalente des Polypropylenglycols und des di- bis trifunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols zu den Äquivalenten Polyethylenglycol von 2 bis 6,5:1 aufweist.
2. Lösungsmittelfreies Zweikomponentenreaktionssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als lösungsmittelfreies Isocyanatpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 5 bis 7,5 Äquivalenten Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und einem Äquivalent eines Gemisches aus Propylenglycol einer mittleren Molmasse von 1 500 bis 2 500 und di- bis trifunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3 000 bis 5 500 mit einem NCO-Äquivalent von 275 bis 600 g/äqu. und einer Viskosität von 3 000 bis 6 000 mPas und als lösungsmittelfreies Hydroxylpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 1,5 bis 2,5 Äquivalenten Toluyldiisocyanat, 10 bis 20 Äquivalenten Butan-1,4-diol und einem Äquivalent eines Gemisches aus Polyethylenglycol einer mittleren Molmasse von 500 bis 800 und einem difunktionellen, ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3 000 bis 4 500 mit einem OH-Äquivalent von 85 bis 400 g/äqu. und einer Viskosität von 1 000 bis 5 000 mPas in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das Reaktionssystem insgesamt einen Masseanteil Ethylenoxid > 13,0% und ein Gesamtverhältnis der Summe der Äquivalente des Polypropylenglycols und des di- bis trifunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols zu den Äquivalenten Polyethylenglycol von 2 bis 6,5:1 aufweist.
3. Lösungsmittelfreies Zweikomponentenreaktionssystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als lösungsmittelfreies Isocyanatpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 5 bis 7,5 Äquivalenten Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und einem Äquivalent eines Gemisches aus Propylenglycol einer mittleren Molmasse von 1 500 bis 2 500, di- bis trifunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3 000 bis 5 500 und difunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3 000 bis 4 500 mit einem NCO-Äquivalent von 275 bis 600 g/äqu. und einer Viskosität von 3 000 bis 6 000 mPas und als lösungsmittelfreies Hydroxylpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 1,5 bis 2,5 Äquivalenten Toluyldiisocyanat, 10 bis 20 Äquivalenten Butan-1,4-diol und einem Äquivalent Polyethylenglycol einer mittleren Molmasse von 500 bis 800 mit einem OH-Äquivalent von 85 bis 400 g/äqu. und einer Viskosität von 1 000 bis 5 000 mPas in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das Reaktionssystem insgesamt einen Masseanteil Ethylenoxid > 13,0% und ein Gesamtverhältnis der Summe der Äquivalente des Polypropylenglycols und des di- bis trifunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols zu den Äquivalenten Polyethylenglycol von 2 bis 6,5:1 aufweist.
4. Lösungsmittelfreies Zweikomponentenreaktionssystem nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das lösungsmittelfreie Isocyanatpräpolymer das di- bis trifunktionelle ethylenoxidhaltige Copolyetherpolyol und das Polypropylenglycol in einem Äquivalentverhältnis von 0,5:1 bis 1,75:1 enthält.

5. Lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionssystem insgesamt das difunktionelle ethylenoxidhaltige Copolyetherpolyol und das Polyethylenglycol in einem Äquivalentverhältnis von 0,3:1 bis 1,75:1 enthält.
6. Lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das di- bis trifunktionelle ethylenoxidhaltige Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 5500 statistisch aus Ethylen- und Propylenoxid aufgebaut ist und einen Masseanteil Ethylenoxid von 10 bis 20% aufweist.
7. Lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem nach Anspruch 1 bis 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß das difunktionelle ethylenoxidhaltige Copolyetherpolyol mit einer mittleren Molmasse von 3000 bis 4500 statistisch aus Ethylen- und Propylenoxid aufgebaut ist und einen Masseanteil Ethylenoxid von 65 bis 80% aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem für kälteflexible, hydrophile und hydrolysestabile dünne Polyurethanschichten, das verschiedenartig, vorzugsweise jedoch zur Herstellung von Kunstleder und textilen Materialien für Freizeit, Sport und Berufsbekleidung, einsetzbar ist.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Polyurethan- bzw. Polyurethan-Polyharnstoffelastomeren aus Poly- bzw. Diisocyanaten, Polyolen und niedermolekularen Diolen bzw. Diaminen als Kettenverlängerern ist seit langem bekannt. Der am häufigsten beschrittene Weg zur Herstellung dieser Polymerprodukte ist das Zweistufenverfahren. Bei dieser Variante wird ein Isocyanatüberschuß mit dem Polyol in ein für die Verarbeiter gut handhabbares Isocyanatpräpolymer überführt. Dessen Umsetzung zu Polyurethan erfolgt dann mit einer zweiten Komponente im folgenden Reaktionsschritt. Diese besteht in der Regel aus Kettenverlängerern, Gemischen von Polyolen und Kettenverlängerern oder Hydroxylgruppenhaltigen Urethanoligomeren mit Kettenverlängerern, sog. Präpolymeren. Diese Synthesevariante ist besonders dann vorteilhaft anwendbar, wenn beide Komponenten bei Raumtemperatur flüssig sind. Dann kann ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Es entfallen die Lösungsmittelaufarbeitung und Schutzmaßnahmen vor Lösungsmitteldämpfen.

Zweistufenverfahren, bei denen zwei vorgebildete Präpolymere miteinander umgesetzt werden, führen wegen der Vorbildung von Polyurethanstrukturen in der Regel zu einem einheitlicheren Strukturaufbau der Polymere als das Einstufenverfahren und damit sowohl zu einem qualitativ besseren als auch besser reproduzierbaren Eigenschaftsbild der Polyurethane. Erreicht man noch, daß beide flüssigen Präpolymere etwa gleiche Volumina und Viskositäten aufweisen, dann sind Bedingungen für Dosierbarkeit gegeben, und die Systeme lassen sich auch mit hoher Genauigkeit maschinell verarbeiten.

Bei Verwendung von Polyester-, polycaprolacton und Polycarbonatpolyolen erhält man Polymere mit guten mechanischen Eigenschaften, jedoch mit relativ schlechten Tieftemperatureigenschaften und mit Ausnahme der Polycarbonatprodukte auch mit unzulänglichem Hydrolyseverhalten. Viele derartige Polyurethane zeigen außerdem eine starke Tendenz zur Verhärtung infolge von Kristallisation. Durch Einsatz von Polyetherpolyolen werden Hydrolysestabilität sowie Tieftemperaturverhalten verbessert und die Kristallisationstendenz reduziert. Es verschlechtern sich jedoch die mechanischen Eigenschaften, wenn mit Polyetherpolyolen auf Ethylenoxid- und Propylenoxidbasis gearbeitet wird. Dabei kann man dem Rückgang der Festigkeitswerte durch hohe Ethylenoxidgehalte der Polyole entgegenwirken. Dieser Handlungsweise sind jedoch Grenzen gesetzt. Bei hohen Ethylenoxidgehalten resultieren Polyurethane mit starker Kristallisationstendenz, wobei die entsprechenden Polyole bzw. Präpolymere feste oder inhomogene Produkte sind. Wird mit Polyetherpolyolen aus Polytetrahydrofuran rezeptiert, so ist die Herstellung von Polyurethanen hoher Festigkeit möglich, jedoch ist die Synthese bei Raumtemperatur homogener und flüssiger Präpolymere wie bei Polyolen mit hohem Ethylenoxidgehalt ausgeschlossen. Während die Polyurethane mit großem Ethylenoxidgehalt hydrophile Produkte darstellen, wird mit dem Übergang zu Polytetrahydrofuranprodukten die Hydrophilie reduziert. Somit ist es problematisch, elastische Beschichtungsmaterialien herzustellen, die bei den für diese Produkte erforderlichen mechanischen Festigkeiten die sich eigentlich widersprechende Eigenschaftskombination von Kälteflexibilität aufweisen, also von zwei im Kunstledersektor aus tragetechnischen und tragehygienischen Gründen geforderte Eigenschaften.

Mit Polypropylen- und Polytetrahydrofuranpolyolen sind Polyurethane guter Kälteflexibilität herstellbar. Dabei besitzen die an zweiter Stelle genannten Produkte die größeren Festigkeiten. Beide Polyurethantypen haben aber nur eine geringe Hydrophilie (F.X. O'Shea, Urethane Chemistry and Applications, ACS Symp. Ser. 172, S.243; R.J. Zdrahala, u. a., J. Appl. Polymer Sci. 24 [1979] S.2041; E. Pechhold u. a., Rubber Chemistry and Technology 55 [1982] S. 78).

Mit Copolyetherpolyolen aus Ethylen- und Propylenoxid läßt sich bei ca. 30% Masse Ethylenoxid eine hohe Hydrophilie der Polyurethane einstellen. Mit diesen Polyolen, die mit Diisocyanatsempirpräpolymer umgesetzt werden, das im folgenden Schritt mit üblichen Kettenverlängerern in ein Hydroxylpräpolymer überführt wird, sind nach DD-PS 242608 homogene, lösungsmittelfreie Präpolymere herstellbar. Dieses Verfahren hat jedoch Nachteile. Es kann nur äußerst schwierig reproduziert werden, weil die Zugabe des Kettenverlängerers immer bei gleichem Umsatz erfolgen muß, da bereits relativ geringe Abweichungen davon zu starken Schwankungen der Viskosität sowie zu Trübungen und Entmischungen führen. Diese Inhomogenitäten des Hydroxylpolymers schließen aber eine maschinelle Weiterverarbeitung aus bzw. führen zu nicht akzeptierbaren Eigenschaftsschwankungen der Polyurethane.

Mit Veränderung der Synthese entsprechend DD-PS 254403 läßt sich die Herstellung der Hydroxylpräpolymere sehr gut reproduzierbar gestalten. Die Vorgabe der Äquivalenzverhältnisse schränkt aber die Variationsbreite des Eigenschaftsbildes der daraus herstellbaren Polyurethane sehr stark ein. Bei geringen Abweichungen entstehen außerdem auch leicht inhomogene Präpolymere. Es ist bei dieser Synthese das schwierige Problem zu lösen, die weitgehend unverträglichen Kettenverlängerer und Polyole zu homogenen Komponenten zu vereinen. Wesentlich ist dabei weiterhin, eine genügend große Menge Kettenverlängerer in das Produkt zu integrieren. Diese kurzkettigen Produkte bilden nach der Reaktion mit Isocyanat multivalente Vernetzungsstellen, die dem Polyurethan die Elastomereigenschaften verleihen. Dies ist aber gerade bei Einsatz üblicher Polyole problematisch, da diese eine geringe Löslichkeit für Kettenverlängerer besitzen.

Mit Kombinationen beider Polyoltypen ist es gelungen, die Nachteile des Einsatzes von Polyester- und Polyetherpolyolen zu eliminieren (DE-AS 1940 181, DE-OS 2824841). Es werden dann beispielsweise Isocyanatpräpolymere auf Polyetherbasis mit Mischungen aus Polycarbonat- oder Polyesterpolyolen und Kettenverlängerern umgesetzt. Die Verarbeitung der Produkte fordert nach diesen Schritten aus Viskositäts- und Löslichkeitsgründen aber Temperaturen über 100°C.

Gute Polyurethaneigenschaften werden durch Umsetzung verschiedener Isocyanatpräpolymere erhalten, die aus Polyether- und Polyesterpolyolen bzw. aus verschiedenen Polyetherpolyolen bestehen. Als Reaktionspartner dieser Präpolymere dienen dabei ausschließlich Kettenverlängerer (DE-OS 2523981). Aber auch bei Anwendung der Lehre dieser Schrift sind bereits aus den erwähnten Gründen Verarbeitungstemperaturen über 100°C erforderlich. In diesen Temperaturbereichen ist aber selbst in unkatalysierten Systemen eine Verarbeitung zu dünnen Schichten wegen zu schneller Reaktion nicht möglich. Es muß der Verlauf der flüssigen Komponentenmischung auf Trennpapier oder dem zu beschichtenden Material gegeben sein. Dies bedingt nicht nur Homogenität des Gemisches bei niedriger Viskosität, sondern auch große Gebrauchsdauern zur Ausbreitung des Systems auf der jeweiligen Unterlage. Bei Anwendung des Umkehrverfahrens auf polypropylen- oder polysiloxanbeschichteten Trennpapieren entstehen wegen unterschiedlicher Polarität von Beschichtungsgrundlage und Material ohnehin Probleme bezüglich des Verlaufs und der Ausbildung gleichmäßig dicker Schichten. Durch den Zusatz verschiedener Polysiloxane bzw. Polyether-Polysiloxan-Copolymere oder Gemische, z. B. entsprechend DD-PS 235469, können diese Benetzungsprobleme bei Reaktivsystemen eliminiert werden. In vielen Fällen kann das Problem der Homogenisierung und damit der Verarbeitung bei niedrigen Temperaturen durch Mischungen aus Polyolen bzw. Hydroxylpräpolymeren und Kettenverlängerern gelöst werden, denen zum Zwecke der Homogenisierung spezielle Zusatzstoffe zugesetzt werden (DE-OS 2341294). Aber trotzdem wird häufig Verarbeitung bei höheren Temperaturen mit unterschiedlich temperierten Komponenten sowie Zugabe von Viskositätsmodifikatoren zusätzlich zur Homogenisierung und Eigenschaftsangleichung der Komponenten angewendet (GB-PS 1448953, DE-OS 2341294).

In der Praxis werden Polyurethaneelastomere mit speziellen Verarbeitungsmaschinen hergestellt. Die Anwendung dieser modernen Technologien ist aber mit vielen Problemen verbunden.

So ist beispielsweise zur Löslichkeitsverbesserung oder Viskositätsangleichung die Installation von Temperaturregeleinrichtungen erforderlich. Zur Zumischung von Homogenisierungsmitteln müssen häufig Spezialdosiereinrichtungen eingesetzt werden.

In der US-PS 3993576 werden homogene Mischungen aus Polyolen, vorzugsweise Polyster auf Propylenoxibasis und den üblichen Kettenverlängerern beschrieben, die zur Herstellung von Polyurethanen geeignet sind. Diese Gemische enthalten jedoch spezielle Lösungsgewerkmittel, die einerseits in vielen Fällen wegen ihres komplizierten Aufbaus gesonderte Synthesen erfordern und andererseits wegen ihrer Alkylsubstituenten die Ausbildung von Hartsegmenten und damit die Elastomereigenschaften negativ beeinflussen.

Nach der GB-PS 212183 lassen sich homogene Polyolkomponenten durch Mischung von fünf Propylenoxid-Polyetherpolyolen unterschiedlicher Molmasse, Pentan-1,5-diol und einem Diamin herstellen, die mit einem nicht genau beschriebenen Isocyanatpräpolymer zu Polyurethan umgesetzt werden. Die Anwendung dieser Polyolkomponente ist aber erfahrungsgemäß stark limitiert, und zwar auf den Einsatz von wenig polaren Isocyanatpräpolymeren. Ansonsten sind keine problemlos handhabbaren homogenen Reaktionssysteme herstellbar.

Aus dem Dargelegten folgt, daß die Verarbeitung zu dünnen Schichten ganz besondere Forderungen an die Polyurethansynthese hinsichtlich der Komponenteneigenschaften und der Verarbeitung stellt. So können beispielsweise mit Homogenisierungsmitteln die Komponenteneigenschaften der Verarbeitung angepaßt werden. Diese Zusatzstoffe können aber die Eigenschaften der Schichten in unerwünschtem Maße verändern. Die Viskositätsanhebung durch Zumischung von Homogenisierungszusätzen in Form von anorganischen Materialien mit großer Oberfläche bringt in der Regel unvollständigen Verlauf des aufgetragenen Systems mit stark schwankender Dicke der erzeugten Schichten. Gleichzeitig beeinflußt die Einlagerung von Homogenisierungsmitteln die Produkteigenschaften in dünnen Schichten extrem stark, da sich die üblichen Elastomerstrukturen nicht ungestört ausbilden können.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein lösungsmittelfreies Zweikomponentenbeschichtungssystem für kalteflexible, hydrophile und hydrolysestabile dünne Polyurethanschichten zur Verfügung zu stellen, das maschinell verarbeitbar ist und sich problemlos mit verschiedensten Materialien ketchieren läßt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein neues lösungsmittelfreies Polyurethanzweikomponentenbeschichtungssystem, bestehend aus lösungsmittelfreien Hydroxyl- und Isocyanatpräpolymeren, unter Verwendung von Polyetherpolyolen auf Ethylenoxid- und Propylenoxibasis, Kettenverlängerern, aromatischen Isocyanaten, Katalysatoren, Verlaufsmitteln und gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen, wie Pigmente oder Alterungsstabilisatoren, zu entwickeln.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß als Lösungsmittelfreies Isocyanatpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 5 bis 7,5 Äquivalenten Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und einem Äquivalent eines Gemisches aus Propylenglycol einer mittleren Molmasse von 1500 bis 2500, di- bis trifunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 5500 und difunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 4500 mit einem NCO-Äquivalent von 275 bis 600 g/Äqu. und einer Viskosität von 3000 bis 6000 mPas und/oder als Lösungsmittelfreies Hydroxylpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 1,5 bis 2,5 Äquivalenten Toluyldiisocyanat, 10 bis 20 Äquivalenten Butan-1,4-diol und einem Äquivalent eines Gemisches aus Polyethylenglycol einer mittleren Molmasse von 500 bis 800 und einem difunktionellen, ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 4500 mit einem OH-Äquivalent von 85 bis 400 g/Äqu. und einer Viskosität von 1000 bis 5000 mPas in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das Reaktionssystem insgesamt einen Masseanteil Ethylenoxid > 13,0% und ein Gesamtverhältnis der Summe der Äquivalente des Polypropylenglycols und des di- bis trifunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols zu den Äquivalenten Polyethylenglycol von 2 bis 6,5:1 aufweist.

Eine Variante der Erfindung besteht darin, daß als Lösungsmittelfreies Isocyanatpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 5 bis 7,5 Äquivalenten Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und einem Äquivalent eines Gemisches aus Propylenglycol einer mittleren Molmasse von 1500 bis 2500 und di- bis trifunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 5500 mit einem NCO-Äquivalent von 275 bis 600 g/Äqu. und einer Viskosität von 3000 bis 6000 mPas und als Lösungsmittelfreies Hydroxylpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 1,5 bis 2,5 Äquivalenten Toluyldiisocyanat, 10 bis 20 Äquivalenten Butan-1,4-diol und einem Äquivalent eines Gemisches aus Polyethylenglycol einer mittleren Molmasse von 500 bis 800 und einem difunktionellen, ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 4500 mit einem OH-Äquivalent von 85 bis 400 g/Äqu. und einer Viskosität von 1000 bis 5000 mPas in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das Reaktionssystem insgesamt einen Masseanteil Ethylenoxid > 13,0% und ein Gesamtverhältnis der Summe der Äquivalente des Polypropylenglycols und des di- bis trifunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols zu den Äquivalenten Polyethylenglycol von 2 bis 6,5:1 aufweist.

Eine weitere Variante der Erfindung ist, daß als Lösungsmittelfreies Isocyanatpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 5 bis 7,5 Äquivalenten Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat und einem Äquivalent eines Gemisches aus Propylenglycol einer mittleren Molmasse von 1500 bis 2500, di- bis trifunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 5500 und difunktionellem ethylenoxidhaltigem Copolyetherpolyol einer mittleren Molmasse von 3000 bis 4500 mit einem NCO-Äquivalent von 275 bis 600 g/Äqu. und einer Viskosität von 3000 bis 6000 mPas und als Lösungsmittelfreies Hydroxylpräpolymer das Reaktionsprodukt aus 1,5 bis 2,5 Äquivalenten Toluyldiisocyanat, 10 bis 20 Äquivalenten Butan-1,4-diol und einem Äquivalent Polyethylenglycol einer mittleren Molmasse von 500 bis 800 mit einem OH-Äquivalent von 85 bis 400 g/Äqu. und einer Viskosität von 1000 bis 5000 mPas in einer solchen Menge eingesetzt werden, daß das Reaktionssystem insgesamt einen Masseanteil Ethylenoxid > 13,0% und ein Gesamtverhältnis der Summe der Äquivalente des Polypropylenglycols und des di- bis trifunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols zu den Äquivalenten Polyethylenglycol von 2 bis 6,5:1 aufweist.

Bei dem erfindungsgemäßen System können die Produkteigenschaften des Polyurethans gezielt eingestellt werden, indem bei dem Lösungsmittelfreien Isocyanatpräpolymer das Äquivalentverhältnis des di- bis trifunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols und des Polypropylenglycols in einem Bereich von 0,5:1 bis 1,75:1 und im Reaktionssystem insgesamt das Äquivalentverhältnis des difunktionellen ethylenoxidhaltigen Copolyetherpolyols und des Polyethylenglycols in einem Bereich von 0,3:1 bis 1,75:1 variiert wird.

Das erfindungsgemäße System zeichnet sich dadurch aus, daß die sich eigentlich widersprechenden Eigenschaften Kälteflexibilität und Hydrophilie miteinander kombiniert werden. Nach der bekannten Lehrmeinung vergrößern Ethylenoxidbausteine in Polyurethansystemen die Hydrophilie bei gleichzeitiger Reduzierung der Kälteflexibilität. Deshalb ist es völlig überraschend, daß durch die Verwendung von di- und trifunktionellen Polyetherpolyolen mit einer statistischen Verteilung von Ethylen- bzw. Propylenoxidbausteinen in einem bestimmten Anteil im Polyurethanreaktionssystem gleichzeitig eine hohe Hydrophilie und eine große Kälteflexibilität erreicht werden.

Bei den im erfindungsgemäßen Zweikomponentensystem enthaltenen Polyetherpolyolen handelt es sich sowohl um übliche Homopolymerisate aus Ethylen- bzw. Propylenoxid als auch um Copolymerisate aus diesen Alkylenoxiden. Die difunktionellen Copolyether basieren auf Ethylen-, Diethylen, Propylen oder Dipropylenglycol als Startersubstanzen, auf die zwei Alkylenoxide statistisch aufpolymerisiert sind. Bei den di- bis trifunktionellen Copolyetherpolyolen werden zusätzlich zu den bereits beschriebenen Substanzen Glycerol und Trimethylolpropan als Starter eingesetzt. Auch sind Kombinationen mit höherfunktionellen Zuckeralkoholen als Startergemische möglich, wobei die Gesamtfunktionalität Werte bis 3 annehmen kann. Der Ethylenoxidgehalt dieser Polyole ist vorzugsweise statistisch oder in Blöcken auf die Enden der Polymerkette zu verteilen. Geeignete Isocyanate zur Präpolymerherstellung sind, wie bereits genannt, Toluylen-2,4-diisocyanat und Toluylen-2,6-diisocyanat sowie Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

Für die Herstellung von Beschichtungen ist ein Härungsverlauf mit langen Gebrauchsdauern und kurzen Aushärungszeiten nach der Temperaturerhöhung gefragt. Diese Verarbeitungseigenschaften sind erreichbar, wenn im erfindungsgemäßen Zweikomponentensystem Organozinnoxide und -thiolate eingesetzt werden. Diese Verbindungen besitzen außerdem den Vorteil, daß sie hydrolysestabil sind, so daß mit ihnen lagerstabile, katalysatorhaltige Hydroxylpräpolymere zur Verfügung stehen. Beispiele für derartige Katalysatoren sind Bis(tributylzinn)oxid, Dibutylzinn-didodecylthiolat, Dioctylzinn-dioctylthiolat, Dibutylzinn-bis-(thioglycolsäure-2-ethyl-hexylester), Octylzinn-tris(thioglycolsäure-2-ethyl-hexylester), Dioctylzinn-bis(thioethylenglykol-2-ethyl-hexolat) und Dibutylzinn-bis(thioethylenglykollaurat).

Bei vielen Beschichtungen ist die Verarbeitung in Gegenwart von Verlaufmitteln unumgänglich. Wird beispielsweise nach dem Umkehrverfahren gearbeitet und werden die dünnen Schichten auf polysiloxan- oder polypropylenbeschichteten Trennpapieren erzeugt, dann sind vorteilhaft Polysiloxanverlaufmittel, z. B. Polydimethylsiloxan-Copolymere mit Etherseitengruppen aus Ethylen- und Propylenoxid, dem System zuzusetzen.

Ausführungsbeispiele

Es werden folgendermaßen Hydroxyl- und Isocyanatpräpolymere hergestellt und zu Polyurethanfolien verarbeitet.

Synthese der Hydroxylpräpolymere

Bei Vorlage des Polyols erfolgt die Umsetzung mit dem Isocyanat bei 60°C in Gegenwart von 0,01 % Benzoylchlorid innerhalb von 30 Minuten. Danach wird dem System Butandiol-1,4-diol zugesetzt und das Reaktionsgemisch noch 30 Minuten auf 80°C erwärmt.

Synthese der Isocyanatpräpolymere

Bei ca. 60°C erfolgt nach Vorlage von Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat die Zugabe der Polyole. In Gegenwart von 0,03% Benzoylchlorid wird anschließend 180 Minuten auf 80°C erhitzt.

Folienherstellung

Die Folien werden mit 5% Überschuß an Isocyanatgruppen, mit Verlaufmittel in einem Masseanteil von 2% und 0,1% Katalysator (1:1-Mischung von Dioctylzinn-bis(thioglycolsäure-2-ethylhexylester und Octylzinntris(thioglycolsäure-2-ethylhexylester) hergestellt. Die Verarbeitung des Systems erfolgt mit einer speziellen Ziehvorrichtung auf polysiloxanbeschichtetem Papier. Die Folien einer mittleren Dicke von 0,1 mm werden in einem Trockenschrank bei 120°C in 70 Sekunden ausgehärtet.

Die Zusammensetzung der Zweikomponentenreaktionssysteme und die Eigenschaften der hergestellten Polyurethanfolien sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt aufgeführt.

In den Beispielen 1 bis 10 werden die Äquivalentverhältnisse der Einsatzstoffe und in den Beispielen 11 bis 13 die Molmassen der Polyole variiert.

Komponentenzusammensetzung

PEG – Polyethylenglycol: OH-Zahl: 189,0 mg KOH/g

PPG – Polypropylenglycol: OH-Zahl: 58,0 mg KOH/g

dif. Copol. – difunktionelles Copolyetherpolyol: OH-Zahl: 28,9 mg KOH/g, 72,5% EO

di-trif. Copol. – di-trifunktionelles Copolyetherpolyol: OH-Zahl: 34,2 mg KOH/g, 17% EO

BD – Butan-1,4-diol

EO – Ethylenoxid

[alle Angaben in Äquivalenten]

Bei- spiel	NCO-Präpolymer				OH-Präpolymer			
	MDI	PPG	di-trif. Copol.	dif. Copol.	TDI	PEG	dif. Copol.	BD
1	6,2	0,5	0,3	0,2	2,0	1,0	0	15,0
2	5,5	0,4	0,4	0,2	2,0	1,0	0	15,0
3	6,5	0,4	0,4	0,2	2,0	1,0	0	15,0
4	6,2	0,3	0,5	0,2	2,0	1,0	0	15,0
5	6,2	0,5	0,5	0	2,0	0,75	0,25	15,0
6	6,2	0,45	0,45	0,1	2,0	0,75	0,25	15,0
7	6,2	0,5	0,5	0	2,0	0,5	0,5	15,0
8	6,0	0,45	0,45	0,1	1,5	0,5	0,5	15,0
9	6,2	0,5	0,5	0	2,0	0,6	0,4	20,0
10	7,0	0,5	0,5	0	2,0	0,6	0,4	15,0
11 ¹⁾	6,5	0,4	0,4	0,2	2,0	1,0	0	15,0
12 ²⁾	6,5	0,4	0,4	0,2	2,0	1,0	0	15,0
13 ³⁾	6,5	0,4	0,4	0,2	2,0	1,0	0	15,0

Folienzusammensetzung

Bei- spiel	MDI	PPG	di-trif. Copol.	dif. Copol.	TDI	PEG	dif. Copol.	BD
1	16,69	1,35	0,81	0,54	2,0	1,0	0	15,0
2	17,11	1,24	1,24	0,62	2,0	1,0	0	15,0
3	16,55	1,02	1,02	0,51	2,0	1,0	0	15,0
4	16,49	0,81	1,35	0,54	2,0	1,0	0	15,0
5	16,69	1,35	1,35	0	2,0	0,75	0,25	15,0
6	16,69	1,21	1,21	0,27	2,0	0,75	0,25	15,0
7	16,69	1,35	1,35	0	2,0	0,5	0,5	15,0
8	17,90	1,31	1,31	0,29	1,5	0,5	0,5	15,0
9	22,65	1,83	1,83	0	2,0	0,6	0,4	20,0
10	16,33	1,17	1,17	0	2,0	0,6	0,4	15,0
11 ¹⁾	16,55	1,02	1,02	0,51	2,0	1,0	0	15,0
12 ²⁾	16,55	1,02	1,02	0,51	2,0	1,0	0	15,0
13 ³⁾	16,55	1,02	1,02	0,51	2,0	1,0	0	15,0

1 PPG-OH-Zahl: 73,7 mg KOH/g
di-trif. Copol.-OH-Zahl: 29,3 mg KOH/g, 10% EO.

2 PEG-OH-Zahl: 141,4 mg KOH/g
dif. Copol.-OH-Zahl: 37,1 mg KOH/g, 65% EO.

3 PEG-OH-Zahl: 141,4 mg KOH/g
dif. Copol.-OH-Zahl: 24,8 mg KOH/g, 80% EO.

Analytische Daten und Eigenschaften

Bsp.	EO- Geh. %	äqu. PPG äqu. di- tri. Cop.	äqu. PEG äqu. dif. Copol.	Tg °C	Zugfe- stgk. Mpa	Bruch- dehng. %	Wasserdampf- auf- nahme %	durch- lässgk. mg/10cm ² d
1	19,0	1:0,6	1:0,54	-16	13,5	429	13,5	435
2	20,0	1:1	1:0,62	-23	13,8	524	14,3	460
3	19,0	1:1	1:0,51	-16	17,7	445	13,5	445
4	20,0	1:0,6	1:0,54	-16	14,5	430	13,3	380
5	13,0	1:1	1:0,33	-29	12,9	480	12,6	540
6	19,0	1:1	1:0,69	-24	14,5	460	13,3	530
7	16,0	1:1	1:1	-38	12,1	418	18,1	530
8	20,0	1:1	1:1,54	-25	12,5	470	21,8	525
9	14,0	1:1	1:0,67	-24	12,3	421	11,0	480
10	14,0	1:1	1:0,67	-17	14,1	435	13,2	370
11	17,0	1:1	1:0,51	-17	15,1	440	14,8	455
12	18,0	1:1	1:0,51	-18	15,8	415	12,9	465
13	26,0	1:1	1:0,51	-16	13,5	410	15,8	485

Vergleichsbeispiele

Wie in den Ausführungsbeispielen beschrieben, werden mit den gleichen Ausgangsstoffen zum Vergleich folgende Präpolymere und Folien hergestellt:

Komponentenzusammensetzung

Ver- gl. bsp.	NCO-Präpolymer						OH-Präpolymer				
	MDI	PPG	di-trif. Copol.	PEG	dif. Copol.	TDI	PPG	di-trif. Copol.	PEG	dif. Copol.	BD
1*	6,2	0,3	0,2	0	0,3	2,0	0	0	1,0	0	15,0
2	6,2	0,6	0,2	0	0,2	2,0	0	0	1,0	0	15,0
3	6,2	0,6	0,4	0	0	2,0	0	0	1,0	0	15,0
4	6,2	0,6	0,4	0	0	2,0	0	0	0,875	0,125	15,0
5	6,89	0	0	0,31	0,21	0,83	0,5	0,5	0	0	6,2
6	6,2	0	0	0,75	0,25	2,0	0,25	0,75	0	0	13,0

Follenzusammensetzung

Ver- gl.- bsp.	NCO-Präpolymer					OH-Präpolymer					BD
	MDI	PPG	di-trif. Copol.	PEG	dif. Copol.	TDI	PPG	di-trif. Copol.	PEG	dif. Copol.	
1	16,69	0,81	1,08	0	0,81	2,0	0	0	1,0	0	15,0
2	16,69	1,61	0,54	0	0,54	2,0	0	0	1,0	0	15,0
3	16,69	1,61	1,08	0	0	2,0	0	0	1,0	0	15,0
4	16,69	1,61	1,08	0	0	2,0	0	0	0,875	0,125	15,0
5	16,69	0	0	0,75	0,51	2,0	1,21	1,21	0	0	15,0
6	14,31	0	0	1,73	0,58	2,0	0,25	0,75	0	0	13,0

Analytische Daten und Eigenschaften

Ver- gl.- bsp.	EO- Geh. %	äqu. PPG	äqu. PEG	Tg °C	Zugfe- stlgk. Mpa	Bruch- dehng. %	Wasserdampf-	
		äqu. di- tri. Cop.	äqu. dif. Cop.				auf- nahme %	durch- lässgk. mg/10 cm ² d
1	10,0	1:1,31	1:0,81	-13	12,8	439	18,8	380
2	8,0	1:0,34	1:0,54	-6	15,3	437	16,7	430
3	9,0	1:0,67	1:0	+5	13,8	380	7,3	485
4	11,0	1:0,67	1:0,14	+3	11,8	370	7,5	385
5	19,0	1:1	1:0,68	-15	9,8	322	9,9	343
6	27,0	1:3,0	1:0,3	-9	11,9	419	23,6	473

Bemerkungen:

Vergleichsbeispiel 1: zu wenig PPG und di- bis trifunktionelles Copolyetherpolyol, zu wenig EO

Vergleichsbeispiel 2: zu großes Verhältnis von PPG zu di- bis trifunktionellem Copolyetherpolyol, zu wenig EO

Vergleichsbeispiel 3: kein difunktionelles Copolyetherpolyol, zu wenig EO

Vergleichsbeispiel 4: zu wenig difunktionelles Copolyetherpolyol, zu wenig EO

Vergleichsbeispiel 5: PPG und di- bis trifunktionelles Copolyetherpolyol nicht an MDI gebunden

Vergleichsbeispiel 6: zu wenig PPG und di- bis trifunktionelles Copolyetherpolyol